

AN 1975:17960 CAPLUS  
 DN 82:17960  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Thermoplastic blends containing modified poly(phenylene oxide)  
 IN Nakanishi, Atsuo; Ohsaka, Kazutoshi; Izawa, Shinichi; Toyama, Kunio;  
 Sugawara, Yoshiaki  
 PA Asahi-Dow Ltd.  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 INCL 25(1)C318.4; 25(1)D68  
 CC 36-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 49059154	A2	19740608	JP 1972-100863	19721007
	JP 51005864	B4	19760223		
PRAI	JP 1972-100863	A	19721007		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 49059154	INCL	25(1)C318.4; 25(1)D68
-------------	------	-----------------------

(AB) The thermoplastic blend composition contains a styrene polymer and a poly(phenylene ether) having phenolic OH end groups derived from one of alkylendiphenols and 2,6-dimethylphenol. The composition has good mech. strength and heat resistance. Thus 110:1 (molar) 2,6-dimethylphenol-4,4'-isopropylidenebis(2,6-dimethylphenol) copolymer (I) (53351-11-4) having intrinsic viscosity 0.47 (30°, CHCl<sub>3</sub>) derived from the corresponding monomers in the presence of ethanolamine, O, and Mn(OAc)<sub>2</sub> was blended 1:1 with polystyrene (II) [9003-53-6] by extruding 4 times at 240-310 and injection molded to give test pieces with tensile strength 950 kg/cm<sup>2</sup>, compared with 860 kg/cm<sup>2</sup> for a blend of similar II and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) having the same intrinsic viscosity as that of the I. The former blend had intrinsic viscosities 0.66 and 0.63 before extrusion and after injection molding, resp., compared with 0.66 and 0.54, resp., for the latter.

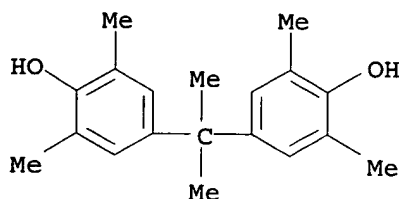
ST styrene polymer blend; alkylendiphenol copolymer blend; polyphenylene oxide blend  
 IT Polyoxyphenylenes  
 RL: USES (Uses)  
 (bisphenol-modified, polystyrene blends with, properties of)  
 IT Heat-resistant materials  
 Plastics, molded  
 RL: USES (Uses)  
 (polystyrene-bisphenol-modified polyoxyphenylene blends, strength and heat resistance of)  
 IT 9003-53-6  
 RL: PRP (Properties)  
 (blends, containing xylenol-bisphenol A polymer, strength and heat resistance of)  
 IT 53351-11-4  
 RL: USES (Uses)  
 (polystyrene blends containing, strength and heat resistance of)

improved  
 tensile  
 strength  
 of copoly  
 over  
 poly  
 dimethyl  
 PO

RN 53351-11-4 REGISTRY  
 ED Entered STN: 16 Nov 1984  
 CN Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis[2,6-dimethyl-, polymer with  
 2,6-dimethylphenol (9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN Phenol, 2,6-dimethyl-, polymer with 4,4'-(1-methylethylidene)bis[2,6-  
 dimethylphenol] (9CI)  
 OTHER NAMES:  
 CN 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane-2,6-dimethylphenol copolymer  
 CN 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propane-2,6-dimethylphenol copolymer  
 CN 2,6-Dimethylphenol-4,4'-isopropylidenebis(2,6-dimethylphenol) copolymer  
 MF (C19 H24 O2 . C8 H10 O)x  
 CI PMS  
 PCT Polyether, Polyether formed, Polyother  
 LC STN Files: CA, CAPLUS, USPAT2, USPATFULL

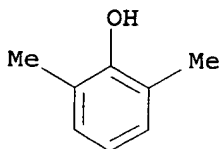
CM 1

CRN 5613-46-7  
 CMF C19 H24 O2



CM 2

CRN 576-26-1  
 CMF C8 H10 O



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

41 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
 26 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
 41 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

111

DERWENT-ACC-NO: 1975-08159W

DERWENT-WEEK: 197505

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-resist thermoplastic blends - contg. styrene  
polymer and poly(phenylene ether)

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI DOW LTD [ASAF]

PRIORITY-DATA: 1972JP-0100863 (October 7, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 49059154 A</u>	June 8, 1974	N/A	000	N/A
JP 76005864 B	February 23, 1976	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08G065/42, C08L025/04, C08L055/02, C08L071/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49059154A

BASIC-ABSTRACT:

The thermoplastic blend compsn. contains a styrene polymer and a poly(phenylene ether) having phenolic OH end groups derived from one of alkylenediphenols and 2,6-dimethylphenol. The compsn. has good mech. strength and heat resistance. In an example, 110:1(molar)

2,6-dimethylphenol-4,4'-isopropylidenebis(2,6-dimethylphenol)copolymer (I) having intrinsic viscosity 0.47 (30 degrees, CHCl<sub>3</sub>) derived from the corresponding monomers in the presence of ethanolamine, O and Mn(OAc)<sub>2</sub> was blended 1:1 with polystyrene (II) by extruding 4 times at 240-310 and injection moulded to give test pieces with tensile strength 950 kg/cm<sup>2</sup>, compared with 860 kg/cm<sup>2</sup> for blend of similar (II) and poly(2,6dimethyl-1,4-phenylene oxide) having the same intrinsic viscosity as that of the (I). The former blend had intrinsic viscosities 0.66 and 0.63 before extrusion and after injection moulding, resp. compared with 0.66 and 0.54, resp., for the latter.

TITLE-TERMS: HEAT RESIST THERMOPLASTIC BLEND CONTAIN STYRENE POLYMER POLY  
PHENYLENE ETHER

DERWENT-CLASS: A13 A25

CPI-CODES: A04-C01; A05-H07; A07-A04;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 012 02& 038 040 055 056 147 151 213 214 216 219 220 221 231  
31- 331 344 346 359 392 394 396 398 400 415 450 512 541 551 556 567 573 688 721



# 特許願

昭和47年10月7日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

- 発明の名称 **熱可塑性樹脂組成物**
- 発明者  
住所 神奈川県三浦郡葉山町箱内631  
氏名 中西 敦 男 (ほか4名)
- 特許出願人  
住所 東京都千代田区有楽町1丁目12番地1  
氏名 旭ダウ株式会社  
(国 籍)
- 代理人 平100 代表者 堀 深  
住所 東京都千代田区有楽町1丁目5番地  
氏名 有楽町ビル406号室 電話(212) 7830番  
(5930) 弁理士 三宅 正 夫
- 添付書類の目録
 

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 願書副本	1 通
(4) 委任状	1 通
(5) 出願審査請求書	1 通

47 160663

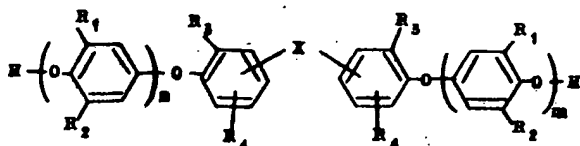
## 明 細 書

### 1 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

### 2 特許請求の範囲

下記一般式で表わされるポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体との熱可塑性樹脂組成物。



ここに、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一又は異なる一価の置換基で炭素数1～4の直鎖状アルキル基、ヘロゲン、炭素数1～4の直鎖状アルコキシ基を表わし、Xは脂肪族炭化水素残基及びそれらの置換誘導体、酸素、イオウ、スルホニル基を表わす。R<sub>1</sub>、Xの結合位置はエーテル結合のオルソ位又はパラ位を示す。n、mは重合度を表わし、

(1)

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 49-59154

④公開日 昭49.(1974) 6. 8

②特願昭 47-100863

②出願日 昭47.(1972) 10. 7

審査請求 有 (全12頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6342 48  
6714 45  
6685 45  
6660 48

254DC318.4  
254D68  
266H41  
254A211.11

(n+m)は40～160の整数を示す。

### 1 発明の詳細な説明

本発明はポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体とより成る熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳細には、ポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体とを均一に熔融混合して得られる引張強度、衝撃強度などの機械的性質の優れた新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

ポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体とより成る樹脂組成物は、熱力学的に均一に混合した熱可塑性樹脂組成物である。この樹脂組成物の高い軟化温度はポリフェニレンエーテルのガラス転移温度が従来の樹脂に比較して極めて高いことに起因しているものである。しかし、これらの樹脂組成物をエンジニアリングプラスチックとして利用する場合に機械的性質、特に、耐衝撃性が充分ではない。耐衝撃性を補う方法としてはスチレン



(2)

系重合体としてゴム変性ポリスチレン又はスチレン-アクリロニトリル-メタジエン三元共重合体などを用いることが公知である。しかし、この場合、衝撃強度の向上は引張強度、曲げ強度等の性質の若干の犠牲に於て達成されるものである。

一方、ポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体とより成る樹脂組成物はいずれの場合に於ても工業的には押出機等による溶融混合により製造され、またこれらの樹脂組成物は射出成型機等により成型して実用に供される。このとき、ポリフェニレンエーテルの高軟化温度と関連して、スチレン系重合体単独物の押出機又は射出成型機温度条件よりも極めて高温で溶融混合される。このような条件下に於ては、スチレン系重合体は高分子主鎖の切断を起し、樹脂組成物中に含有されるスチレン系重合体の分子量は溶融混合前の重合体に較べて極めて低いものとなる。その結果、得られる樹脂組成物は機械的性質の低下を伴い、ポリフェニレンエーテルを主体として成る樹脂組成物のエンジニアリングプラスチックとしての本来

(3)

但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は同一又は異なる一箇の置換基で、炭素数1ないし4の直鎖状アルキル基、ハロゲン、炭素数1ないし4の直鎖状アルコキシ基を表わし、 $X$ は脂肪族炭化水素残基及びこれらの置換誘導体、酸素、イオウ、スルホニルを表わす。 $R_4$ 、 $X$ の結合位置はエーテル結合のオルソ位又はパラ位を示す。 $n$ 、 $m$ は重合度を表わし、 $n+m$ は40ないし160の整数を示す、

によつて表わされるポリマー主鎖中に異種結合を有し、ポリマー両末端に選択的にフェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族ポリフェニレンエーテル及び(2)スチレン系重合体を均一に溶融混合して得られる熱可塑性樹脂組成物が提供される。該組成物は他にゴム状重合体及び(或は)樹脂強化材を含有してもよい。

以下に、更に本発明を詳細に説明する。

芳香族ポリフェニレンエーテル(I)：

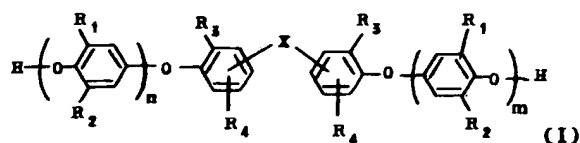
主鎖中に異種結合を有し、ポリマー両末端に選択的にフェノール性ヒドロキシル基を有するもの

(5)

の性能を低下せしめている。

本発明者等は、かかる事情のもとに、従来のポリフェニレンエーテルを使用する場合に起るスチレン系重合体の分子量低下による組成物物性低下を解決し、機械的性質の秀れたエンジニアリングプラスチックとしての樹脂組成物を得るべく鋭意研究した結果本発明に到達した。即ち、本発明に於きポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体とを高温で押出機等で溶融混合する場合に、ポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体より成る樹脂組成物の分子量は極めて高く保持される。その結果、機械的強度の秀れた樹脂組成物が製造出来ることを見出した。

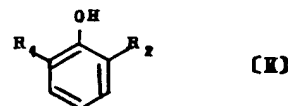
すなわち、本発明によれば、(I)一般式



(4)

である。該異種結合の両側に連るポリフェニレンエーテルの平均連鎖長( $n$ 及び $m$ の合計)は40~160であることを要する。平均連鎖数 $n$ 及び $m$ の和が40未満の場合には、ポリマーとしての挙動を発揮することが出来ず材料としての機械的強度が著しく低下し、また、160を超える場合には、ポリマー両末端フェノール性ヒドロキシル基の濃度が低下するために本発明の効果を充分に発揮し得ない。更に、160を超える重合度の増加は、熱的性質、機械的性質を向上せしめず、成型加工性を低下せしめる。

該ポリフェニレンエーテルは、一般式、

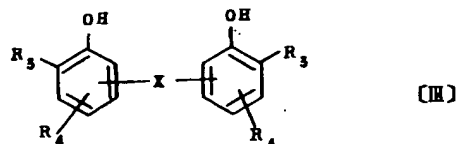


(II)

(こゝに、 $R_1$ 、 $R_2$ は同一又は異なる一箇の置換基で、炭素数1~4の直鎖状アルキル基、ハロゲン、炭素数1~4の直鎖状アルコキシ基を示す。)で表わされる2,6-置換フェノールを融媒存在

(6)

下に、液化的重合反応せしめる際、一般式、



(こゝに、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一又は異なる一価の置換基で、炭素数 1~4 の直鎖状アルキル基、ハロゲン、炭素数 1~4 の直鎖状アルコキシ基等を表わし、 $X$  は脂肪族炭化水素残基及びそれらの置換誘導体、炭素、イオウ、スルホニル基を表わし、 $R_4$ 、 $X$  の結合位置はフェノール基のオルソ位又はパラ位を示す)

て表わされる一分子中に 2 個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物を共存させて液化的重合反応せしめることにより製造される。

2, 6 置換フェノール：式 [I] で表される 2, 6 置換の例としては、2, 6 - ジメチルフェノール、2 - メチル - 6 - エチルフェノール、2, 6 - ジエチルフェノール、2 - エチル - 6 - n - プロピ

(7)

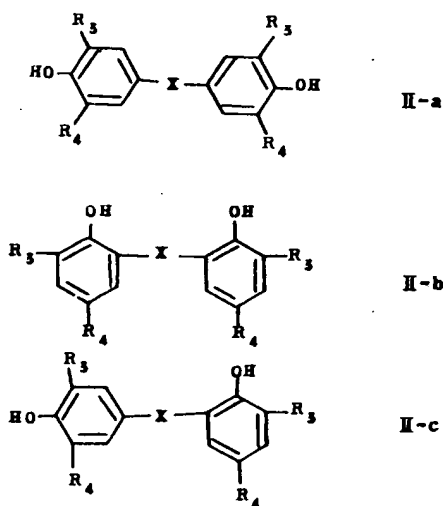


表 - I

一般式	$R_3$	$R_4$	$X$
II - a	メチル	メチル	イソプロピリデン
II - a	メチル	エチル	イソプロピリデン
II - a	エチル	エチル	イソプロピリデン
II - a	メチル	n - プロピル	イソプロピリデン

(9)

ルフェノール、2 - メチル - 6 - クロロフェノール、2 - メチル - 6 - プロモフェノール、2 - メチル - 6 - n - プロピルフェノール、2 - メチル - 6 - n - ブチルフェノール、2 - エチル - 6 - プロピルフェノール、2 - エチル - 6 - クロロフェノールなどが挙げられる。

2 個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物 [II]：これ等のフェノール化合物は 2, 6 - 置換フェノール又は 2, 4 - 置換フェノールとケトン類又はジハロゲン化脂肪族炭化水素との反応等により工業的に有利に製造出来る。特に好ましい例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等の汎用のケトン化合物群と 2, 6 - 置換フェノールの反応により得られるフェノール化合物群がある例えば、下記一般式 [II - a]、[II - b]、[II - c] で表わされる、表 1 にあげる化合物群がある。

(8)

II - a	エチル	n - プロピル	イソプロピリデン
II - a	n - プロピル	n - プロピル	イソプロピリデン
II - a	n - ブチル	n - ブチル	イソプロピリデン
II - a	クロロ	メチル	イソプロピリデン
II - a	メチル	メトキシ	イソプロピリデン
II - a	メチル	メチル	イソブチレン
II - a	メチル	エチル	イソブチレン
II - a	エチル	エチル	イソブチレン
II - a	メチル	n - プロピル	イソブチレン
II - a	エチル	n - プロピル	イソブチレン
II - a	n - プロピル	n - プロピル	イソブチレン
II - a	n - ブチル	n - ブチル	イソブチレン
II - a	メチル	メチル	メチレン
II - a	メチル	メチル	エチレン
II - a	メチル	メチル	エチリデン
II - a	メチル	メチル	1, 3 - プロピレン
II - a	メチル	メチル	1, 4 - ナフレン
II - a	メチル	メチル	1, 6 - ヘキシレン
II - a	メチル	メチル	フェニルメチルメチレン
II - a	メチル	メチル	フェニルメチレン

(10)

II-a	メチル	メチル	ジフェニルメチレン
II-a	メチル	メチル	イソナチルメチルメチレン
II-a	メチル	メチル	シクロヘキシリデン
II-a	メチル	メチル	ジ(クロロメチル)メチレン
II-a	メチル	メチル	オ キ ソ
II-a	メチル	メチル	チ オ
II-a	メチル	メチル	スルホニル
II-b	メチル	メチル	イソプロピリデン
II-b	メチル	エチル	イソプロピリデン
II-b	エチル	メチル	イソプロピリデン
II-b	メチル	メトキシ	イソプロピリデン
II-b	メチル	クロロ	イソプロピリデン
II-b	メチル	メチル	イソナチレン
II-b	メチル	メチル	メチレン
II-b	メチル	メチル	エチレン
II-b	メチル	メチル	エチリデン
II-b	メチル	メチル	1, 3プロピレン
II-b	メチル	メチル	1, 4-ナチレン
II-b	メチル	メチル	1, 6-ヘキシレン
II-b	メチル	メチル	フェニルメチルメチレン

(11)

二銅-ピリジン-水酸化カリウム等の第二銅塩-第三級アミン類及びアルカリ金属水酸化物より成る触媒、塩化マンガン-エタノールアミン、酢酸マンガン-エチレンジアミン等のマンガン塩類と第一級アミン類より成る触媒、コバルト塩類と第三級アミン類との組合せより成る触媒などがある。

重合反応触媒としては、ポリマーの触媒でかつ反応不活性なものであればすべての触媒が使用出来る。その一例を挙げれば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、エチルベンゼン、ステレン、メチレンジクロライド、クロロホルム、シクロヘキサノールなどである。また、触媒成分を溶解する目的で、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類などの溶媒を添加しても良く、更に、特殊な目的のために上記溶媒の組み合わせ又は他の化合物を用いてもさしつかえない。

重合方法は溶液重合法、沈澱スラリー重合法などの如何なる方法によつても良く、酸化的重合反応は-10~-100℃、好ましくは20~70℃

(13)

II-b	メチル	メチル	フェニルメチレン
II-b	メチル	メチル	ジフェニルメチレン
II-b	メチル	メチル	イソナチルメチルメチレン
II-b	メチル	メチル	シクロヘキシリデン
II-b	メチル	メチル	ジ(クロロメチル)メチレン
II-b	メチル	メチル	オ キ ソ
II-b	メチル	メチル	チ オ
II-b	メチル	メチル	スルホニル
II-c	メチル	メチル	イソプロピリデン
II-c	メチル	エチル	イソプロピリデン
II-c	エチル	メチル	イソプロピリデン
II-c	メチル	メチル	イソナチレン
II-c	メチル	メチル	イソナチルメチルメチレン

本発明の方法に於て、触媒としてはフェノール類の酸化反応を促進するものであればいかなる触媒も用いることが出来る。具体的な触媒の例としては塩化第一銅-トリメチルアミン、酢酸第一銅-トリエチルアミン、塩化第一銅-ピリジンなど第一銅塩と第三級アミン類より成る触媒、塩化第

(12)

の温度条件に於て酸素ガス又は酸素を含む気体を導入することにより実施される。

本重合法によれば、例えば Am, Ohm, Soc.

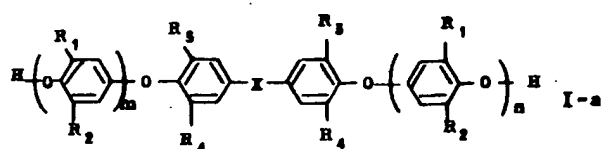
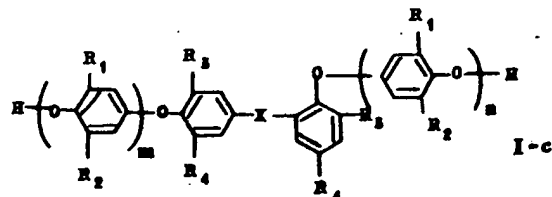
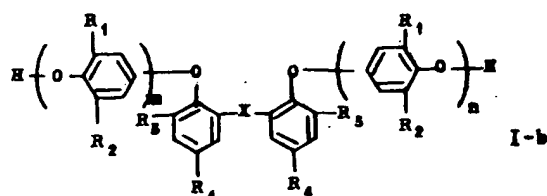
(Preprint) p 166 (1966) に述べられている酸化重合メカニズムから明らかな様に、重合初期に於ては添加した二価フェノールを起点として重合が進んだ二価フェノールと2, 6-置換フェノールよりなる重合体と、2, 6-置換フェノールのみより成る重合体が共存するが、重合の進行と共に、換言すれば反応系中のフェノール基の減少と共に、2, 6-置換フェノールのみより成る重合体は減少し、最終的には、添加した二価フェノールと2, 6-置換フェノールより成る重合体の末端フェノール基は、重合開始時に添加した二価フェノールのフェノール基と同数となり(平均重合度は一定となる)、2, 6-置換フェノールのみより成る重合体は実質的に消滅する。

プラスチックとして好ましい物性、加工性を備え、しかも本発明による組成物としての特性を顕著に発揮する範囲の重合度即ち、 $n+m$ を40~

160にするためには〔Ⅱ〕の添加量は2, 6-置換フェノールに対し、0.62~2.5モル多とするのが望ましい。

添加した二価フェノールの両端に伸びる2, 6-置換フェノールの重合度は確率的分布を示し、或る特定の分子に注目すれば両者非対称なものもあり得るが、平均的には対称となり〔Ⅰ〕式のn、m(平均重合度)は、実質的には等しくなる。

ポリマー両末端にフェノール性水酸基を有するポリフェニレンエーテル〔Ⅰ〕の具体的例をあげれば、下記一般式〔Ⅰ-a〕、〔Ⅰ-b〕、〔Ⅰ-c〕、で表わされる、炭-Ⅱにあげるポリマー群がある。



(15)

(16)



一般式	炭-Ⅱ				X
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	
Ⅰ-a	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-b	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-c	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-d	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-e	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-f	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-g	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-h	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-i	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-j	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-k	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-l	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-m	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-n	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-o	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-p	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-q	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-r	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-s	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-t	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-u	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-v	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-w	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-x	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-y	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-z	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン

(17)

(18)

Ⅰ-a	メチル	メチル	メチル	メチル	インナリチン
Ⅰ-b	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-c	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-d	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-e	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-f	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-g	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-h	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-i	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-j	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-k	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-l	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-m	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-n	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-o	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-p	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-q	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-r	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-s	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-t	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-u	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-v	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-w	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-x	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-y	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
Ⅰ-z	メチル	メチル	メチル	メチル	メチル



[illegible]

( 19 )

ソブレン、ポリイソプチレン、ポリクロロブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリアクリル酸エステル、及びこれらの変性重合体などがあり、公知のゴム状重合体一般が利用できる。ここに言うゴム状重合体は芳香族ビニル化合物のグラフトしたゴム状重合体、架橋構造によりゲル化したゴム状重合体、芳香族ビニル化合物重合体を抱き込んだゴム状重合体などのミクロ構造及び形状、大きさ、その分布などの異なる物質群を包含して示すものである。

これ等の樹脂混合物の製造に當つては公知の如何なる方法を用いても良い。例えば、マス重合法、マス・サスペンション重合法、エマルジョン重合法などがある。

**樹脂強化材：**

ガラス繊維、ガラスビーズ、アスベスト、炭素繊維、ホイスカーなどである。これらの樹脂強化材の樹脂相との親和性を大きくするために樹脂強化材を化学的、物理的に処理を施すことは本発明に於ても有効である。

( 21 )

スチレン系重合体：

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルトルエン、イソブチルトルエン、クロルスチレン等の芳香族モノビニル化合物の単独重合体又は共重合体をいう。又これら芳香族モノビニル化合物を主成分とし、当該芳香族モノビニル化合物と共重合可能なビニル化合物との共重合体及び上記重合体又は共重合体のゴム変性重合体でもよい。ここに言う共重合可能なビニル化合物の具体的例としてはアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル類等があげられる。上記ゴム変性スチレン系重合体とはスチレン系重合体マトリックス中にゴム状重合体を分散させた二相系を含む樹脂混合物の群である。

ゴム状集合体：

ゴム変性スチレン系重合体の製造に使用される  
ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ブ  
タジエン-スチレン共重合体、天然ゴム、ポリイ

( 20 )

**組成物：**

本発明組成物は、ポリマー主鎖中に異種構造を有し、ポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェニレンエーテルとスチレン系重合体との混合物に好ましくは溶融混合によつて作られる。即ちこれら2種のポリマーを200℃以上の温度で、好ましくは250～320℃の温度条件下に溶融混合する方法である。例えば、樹脂配合物をドライブレンドし、押出機、加熱ローラ、バンパリー・ミキサー、ニーダー、ブレンダー等による溶融混合法、樹脂配合成分を溶液とし均一に溶解混合し、溶媒を除去した後、上記のいずれかの方法により更に溶融混合する方法、樹脂配合成分をそれぞれエマルジョンとして均一に混合して、塩析、水洗、乾燥した後更に溶融混合する方法等がある。これ等の方法に於て少量の溶剤を存在させても良い。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の好ましい群は、ポリマー両末端端にフェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンエーテル (I) 5～95 重量

(22)

多と、スチレン系重合体 95 ~ 5 重量多とより成る樹脂組成物である。ゴム状重合体によりゴム強化する場合に、ゴム状重合体の含有量は本発明に於ても上記樹脂組成物に対し 30 重量多以下とすべきである。30 重量多を超える場合には衝撃強度は大幅に改善されるが引張強度、硬さ等が低下し実用的意味を低下せしめるなどの通常の理由によるものである。また、樹脂強化材を含有せしめる場合にも、熱可塑性樹脂組成物としての成型加工性、表面状態等を保持するためには樹脂強化材の含有量は通常の理由により上記樹脂組成物に対し 50 重量多以下とすべきである。

本発明により得られる樹脂組成物は引張強度、衝撃強度などの機械的性質の優れた樹脂組成物である。ゴム変性スチレン系重合体を用いる場合には、ゴム含有量及びその性状が同一の時に、従来のポリフェニレンエーテルを用いた場合には到達し得なかつたより高い引張強度及び衝撃強度を示す樹脂を得ることが出来る。更に、ガラス繊維等の樹脂強化材を添加する場合にも、従来のポリフ

(23)

ニレンエーテルを  $[\eta] = 0.47$  の替りに  $[\eta] = 0.53$  ( $n + m = 125$ ) にし、ポリスチレンの替わりにマス重合で得られたポリブタジエン変性ポリスチレン (ゴム含量 6 多、マトリックス部ポリスチレンの  $\eta_{sp}/c = 0.75$ ) を用いる場合には、本発明の樹脂組成物は引張強度  $715 \text{ kg/cm}^2$ 、アイソフト衝撃強度  $16 \text{ kg-cm/cm}^2$  であるに對し、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルを用いた場合の同様な樹脂組成物は引張強度  $610 \text{ kg/cm}^2$ 、アイソフト衝撃強度、 $11 \text{ kg-cm/cm}^2$  であつた。

本発明の樹脂組成物の優れた物性は、両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェニレンエーテルに因るものであるが、少量の例えば 5 多の従来の 1 官能性ポリフェニレンエーテルを混合しても、効果は実用上損われず、例えば、上記  $[\eta] = 0.53$  なる両末端にフェノール基を有するポリフェニレンエーテル 47.5 部、 $[\eta]$  が 0.35 のポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル 2.5 部、上記ポリブタジエン変性ポリス

(25)

エニレンエーテルを用いた場合には達成できなかった機械的強度を有する樹脂組成物となる。例えば、2, 6-ジメチルフェノールと、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンより合成した  $[\eta] = 0.47$  ( $n + m = 108$ ) なる、両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェニレンエーテル (I-a 式で、 $R_1, R_2, R_3, R_4$  がメチルなる構造を有する) 50 重量部と、マス重合で得られたポリスチレン ( $\eta_{sp}/c = 0.85$ 、但し、 $\eta_{sp}$  は、 $0.5 \text{ g/100 ml}$  トルエンの  $25^\circ\text{C}$  に於ける比粘度、 $c$  は  $0.5$ 、以下同様の測定法による) 50 重量部を揮発機により溶融混合して得られる本発明の樹脂組成物は、引張強度  $950 \text{ kg/cm}^2$  であり、これに對し、同一重合度を有する従来の一官能性ポリフェニレンエーテルであるポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルを用い、同様にして得られた樹脂組成物は、引張強度  $860 \text{ kg/cm}^2$  であつた。更に、上記の樹脂組成物に於て両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェ

(24)

ニレン 50 部を溶融混合して得た樹脂組成物は、引張強度  $705 \text{ kg/cm}^2$ 、アイソフト衝撃強度  $16 \text{ kg-cm/cm}^2$  であつた。

このように、本発明の樹脂組成物はバランスのとれた高性能を有するエンジン<sup>エンジン</sup>プラスチックであり、金属材料を充分に代替できるなどの実用上及び工業上極めて有用な樹脂組成物である。2 種類のポリマーを溶融混合した場合に起る本発明の効果の機構については明らかではないが、溶融混合時に起るスチレン系重合体の主鎖の切断などにより生成したポリマーラジカルがポリフェニレンエーテルの両末端フェノール性ヒドロキシル基と反応し、ブロックポリマーが生成することによるものであろう。

本発明の樹脂組成物は、特殊な目的のために他の添加剤、例えば、可塑剤、顔料、離染剤、安定剤、離型剤等及び公知の低分子量、高分子量の樹脂、例えば、ポリオレフィン、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、タマロン樹脂、タマロン-インデン樹脂、

(26)

石油樹脂等を含むせしめることも出来る。

以下、本発明を一層明確にするために、実施例を挙げて説明するが、本発明は実施例により範囲を限定されるものではない。尚、実施例に於て、部とは重量部を、多とは重量多を示す。

#### 実施例 1

(A) 酢酸マンガン 0.5 部、エタノールアミン 10 部、2, 6-ジメチルフエノール 15 部、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノール〔II-1〕と略す。) 0.2 部を、メタノール 5 部、ブタノール 10 部、キシレン 60 部の混合溶媒に溶解させる。この混合溶液を薄層クロマトグラフィーにより、吸着剤として厚さ 250 μ のシリカゲルを用いて分析を行つた。展開溶媒としてベンゼンを用いると Rf 値 0.36 に 2, 6-ジメチルフエノールのスポットが、Rf 値 0.06 にビスフェノール〔II-1〕のスポットが現われる。この混合溶液を攪拌しながら酸素ガスを吹き込み、40℃で 8 時間反応を続けた。反応液を再び上記の方法によ

(27)

ルエチレンジアミン 15 部、2, 6-ジメチルフエノール 20 部及び 1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-エタン(以下ビスフェノール〔II-2〕と略す) 0.5 部をブタノール 15 部、キシレン 50 部に溶解させる。この混合液を攪拌しながら酸素ガスを吹き込み、50℃で 8 時間反応を実施した。このとき反応液の一部を採取し、少量の塩酸を含むメタノールに注ぎ、ポリマーを沈澱させる。更に少量の塩酸を含むメタノールおよびメタノールで洗浄し、乾燥した後、〔η〕を測定した。

その結果得られた反応時間と〔η〕との関係を第 2 図(線 1)に示す。尚比較のため、ビスフェノール〔II-2〕を添加しない場合の結果を線 2 として示した。第 2 図の結果は、反応時間とともに添加ビスフェノールの量により規定される一定の〔η〕、即ち一定重合度になることを示す。

(C): (A) で得られたポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェニレンエーテル(固有粘度〔η〕=0.58、 $n+m=125$ )

(29)

り分析を行つたところ Rf 値 0.06 のスポットは検出されず、ビスフェノール〔II-1〕がすべて反応していることが確認された。反応液を塩酸を含むメタノールに注ぎ、沈澱を分別后更に少量の塩酸を含むメタノール及びメタノールで洗浄した。130℃で 5 時間真空乾燥后、クロロホルム中、50℃での固有粘度〔η〕を測定したところ、0.53 であつた。

ビスフェノール〔II-1〕の添加量を変える以外は上記方法と全く同様の方法により〔η〕の異なるポリマーを合成、VPO 法により数平均分子量( $M_n$ )と〔η〕の関係を求めたところ、第 1 図の如くであつた。

上記〔η〕が 0.53 なるポリマーのフェノール性水酸基を、二酸化炭素を溶媒として、赤外線吸収スペクトルの  $3610\text{ cm}^{-1}$  の吸収により定量を行い第 1 図より得られた  $M_n=15,000$  ( $n+m=125$ ) より、ポリマー 1 分子中の平均フェノール基を求めると 2.0 個であつた。

(B): 酢酸マンガン 0.5 部、β-ヒドロキシエタ

(28)

50 部とポリスチレン( $\eta_{sp}/c=0.85$ ) 50 部を配合する。この樹脂配合物を酸素ガス・シールしたプラベンダー社、プラスチックコーダにて、250℃、50 rpm の条件下に熔融混合した。この時の樹脂組成物の〔η〕と熔融混合時間との関係を第 3 図(線 3)に示した。尚、比較のために、同一条件下に、等しい〔η〕を有する従来のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルを用いた場合の結果を比較例(線 4)として示した。

#### 実施例 2

2, 6-ジメチルフエノールと 3, 5-ビス(5-メチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタンを原料として実施例 1 (A) と同様の方法により酸化的共重合反応せしめて得られたポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェニレンエーテル(〔η〕=0.58、 $n+m=85$ ) 80 部、マス重合により得られたスチレン-アクリロニトリル共重合体(アクリロニトリル 25 部、10 部メチルエチルケトン溶液の 25℃に於ける粘度 12.5 cps) 70 部を熔融混合温度

(30)

を240℃とした以外は実施例1と同一方法、条件下にて溶解混合した。その結果得られた樹脂組成物の〔 $\eta$ 〕と溶解混合時間との関係を第4図(線5)に示す。尚、比較のため、〔 $\eta$ 〕=0.38なるポリフェニレンエーテルを使用し、本実施例と同一方法、条件により実施した結果を比較例(線6)として示した。

又3,4図より本発明の樹脂組成物は従来のポリフェニレンエーテルを使用した場合に比較し、樹脂組成物の分子量が極めて高く保持されていることが明らかである。

#### 実施例3

実施例1(C)及び実施例1(C)で用いられた比較例の樹脂組成物を50rpmで、プラスチックオーダーの温度条件を220~300℃まで変化させ、溶解混合時間、20分での樹脂組成物の〔 $\eta$ 〕を測定した。その結果を第5図(夫々線7、8)に示す。

#### 実施例4

2,6-ジメチルフェノールと2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパ

(31)

表-III

	ポリフェニレンエーテル含有量(%)	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	〔 $\eta$ 〕	
			押出機前	射出成型後
実施例-4(A)	75	1010	0.57	0.54
" (B)	50	950	0.66	0.63
" (C)	30	870	0.73	0.68
" (D)	10	720	0.77	0.69
比較例	50	860	0.66	0.54

#### 実施例5

実施例4(B)の樹脂組成物を270℃のペント付押出機にて押出しながら、ペント部より直径9mm、長さ10mmのガラス繊維をガラス繊維強化樹脂組成物に対し20重量%となる様に添加してガラス繊維強化樹脂組成物を製造した。これ等の組成物を270℃で射出成型し物性を測定した。その結果を以下に示した。また、比較例は同一〔 $\eta$ 〕を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニ

(33)

レン)を原料として実施例1(A)の方法により環化的重合反応せしめて得られたポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンエーテル(〔 $\eta$ 〕=0.47,  $n+m=110$ )と実施例-1に用いたポリスチレンの配合割合を変えて、240~310℃の押出機温度条件下に4回溶解混合して樹脂組成物を製造した。これ等の樹脂組成物を押出機温度条件と同一温度で射出成型し物性を測定して表-IVの結果を得た。尚、比較例は実施例と同一〔 $\eta$ 〕を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを用いた場合の結果である。

表-IVにより、本発明の樹脂組成物は従来のポリフェニレンエーテルを用いた場合に比較し、引張強度、耐衝撃性の秀れた材料であることが明らかである。

(32)

レン)エーテルを用いた場合の結果である。

	アイソット衝撃強度(kg-cm/cm)	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )
実施例5	13.7	1410
比較例	10.2	1200

#### 実施例6

実施例1(A)に用いたポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンエーテルとポリナタジエン変性ポリスチレン(ゴム含量6%,マトリックス部ポリスチレンの $\eta_{sp}/C=0.75$ )の配合割合を変え、押出機にて4回溶解混合して樹脂組成物を製造し、射出成型して試験片を得た。物性測定結果を表-Vに示す。なお、比較のため、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを用いた場合の結果を比較例として示した。

(34)

表 - IV

	ポリフェニレン エーテル含有量 (%)	アイゾット 衝撃強度 ( $\text{kg-cm/cm}$ )	引張強度 ( $\text{kg/cm}^2$ )
実施例 6(A)	80	19	835
“ (B)	70	15	780
“ (C)	50	16	715
“ (D)	30	12	605
“ (E)	10	8	400
比較例	50	11	610

## 実施例 7

ポリブタジエンラテックス(日本合成ゴム(株) JBR-700ラテックス)35部(固型分)、スチレン65部、1-ドデシルメルカプタン0.3部、ラウリル硫酸ソーダ0.5部、過硫酸カリウム0.05部、脱イオン水400部からなる混合液10ℓ反応器に仕込み攪拌下75℃にて8時間乳化重合せしめる。このようにして得られたラテッ

(35)

レンエーテル([ $\eta$ ]=0.44,  $n+m=100$ )50部、実施例2で用いたスチレン-アクリロニトリル共重合体70部を、ドライブレンドし、260℃で押出機により3回熔融混合して樹脂組成物を製造した。

上記樹脂組成物70部、直径10 $\mu$ 、長さ10mmに切断したガラス繊維30部をドライブレンドし、270℃の温度条件下に押出機により熔融混合しガラス繊維強化樹脂組成物を製造した。これを280℃の温度で射出成型し、物性を測定した。その結果はアイゾット衝撃強度12.2  $\text{kg-cm/cm}$ 、引張強度1370  $\text{kg/cm}^2$ であつた。ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを用いた場合にはそれぞれ9.6  $\text{kg-cm/cm}$ 、1150  $\text{kg/cm}^2$ であつた。

## 実施例 9

実施例8に使用したポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリマー40部と、スチレン59重量部、アクリロニトリル25重量部、ポリブタジエン16重量部より成る乳化重合

(37)

タスを塩析、洗滌し乾燥後押出機にてペレット化しゴム変性ポリスチレンを得た。

実施例4で用いたポリフェニレンエーテル50部、ポリスチレン20部、上記で得られたゴム変性ポリスチレン30部をドライブレンドし、280℃で押出機により3回熔融混合して樹脂組成物を製造した。押出機温度条件と同一温度条件下に射出成型し物性を測定した。その結果はアイゾット衝撃強度26  $\text{kg-cm/cm}$ 、引張強度530  $\text{kg/cm}^2$ であつた。比較のために、同比較例として、同一[ $\eta$ ]を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを用いた場合の結果は、アイゾット衝撃強度19  $\text{kg-cm/cm}$ 、引張強度470  $\text{kg/cm}^2$ であつた。

## 実施例 8

2,6-ジメチルフェノールと2,2ビス(3-メチル-5-クロル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタンを主原料として実施例1(A)の方法により酸化的共重合せしめて得られたポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシル基を有するポリフェニ

(36)

法で製造したスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン三元共重合体60部より成る樹脂組成物を260℃にて5回押出機にて熔融混合した後、同一温度条件下に射出成型し、物性を評価した。その結果、引張強度570  $\text{kg/cm}^2$ であつた。同一[ $\eta$ ]を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを用いた場合の結果は、引張強度520  $\text{kg/cm}^2$ であつた。

## 実施例 10

スチレン系重合体として、 $\alpha$ -メチルスチレン60部、スチレン24部、ポリブタジエン16部より成る乳化重合体により製造せしめたゴム変性スチレン系重合体を用い、押出機、射出成型機温度を280℃とした以外は実施例9と同一方法により樹脂組成物を製造し、物性を測定した。その結果はアイゾット衝撃強度19.5  $\text{kg-cm/cm}$ 、引張強度530  $\text{kg/cm}^2$ であつた。また同一[ $\eta$ ]を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを用いた場合の結果は、アイゾット衝撃強度14.0  $\text{kg-cm/cm}$ 、引張強度460

(38)

kg/cm<sup>2</sup> であつた。

#### 実施例 11

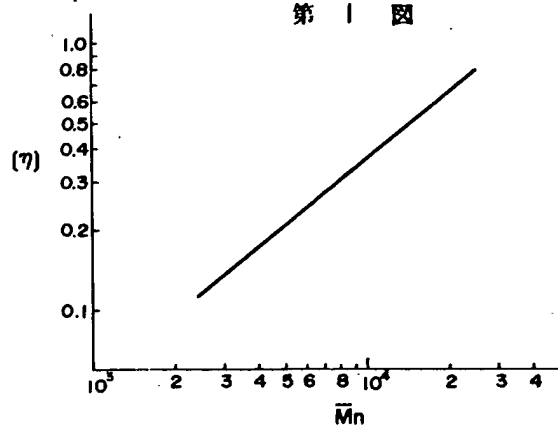
実施例 3 に用いたポリマー両末端にフェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンエーテル 47.5 部、 $[\eta]$  0.35 のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル 2.5 部、実施例 6 に用いたゴム変性ポリステレン 50 部を、実施例 6 の場合と全く同様に溶融混合し、射出成形試験片を得、物性測定をしたところ、アイゾット衝撃強度は 16 kg-cm/cm、引張強度は 705 kg/cm<sup>2</sup> であり、実施例 6 (C) と実質的に差が無かつた。

以上詳記したように本発明の樹脂組成物は、従来のポリフェニレンエーテルを用いた場合に比較し、引張強度及び耐衝撃強度が極めて大きい、バランスのとれた高性能を有するエンジニアリングプラスチックとして、金属材料を充分に代替する材料となり得るなどの実用上及び工業上極めて有用な新規樹脂組成物である。

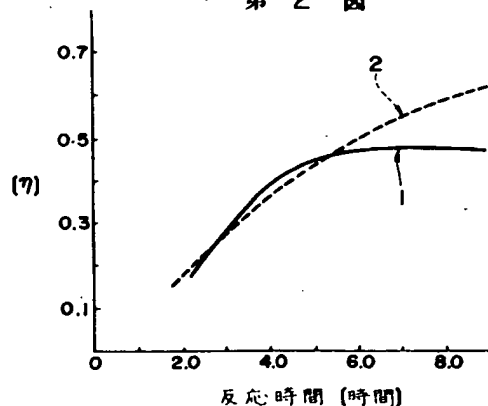
#### 4 図面の簡単な説明

(39)

第 1 図

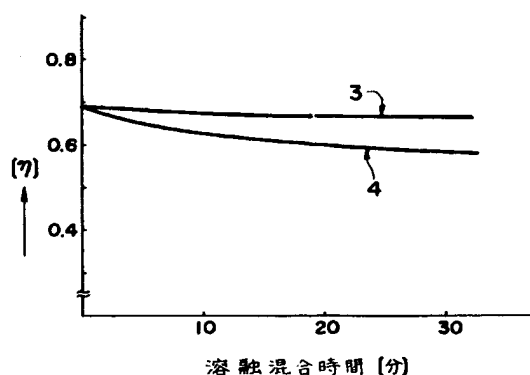


第 2 図

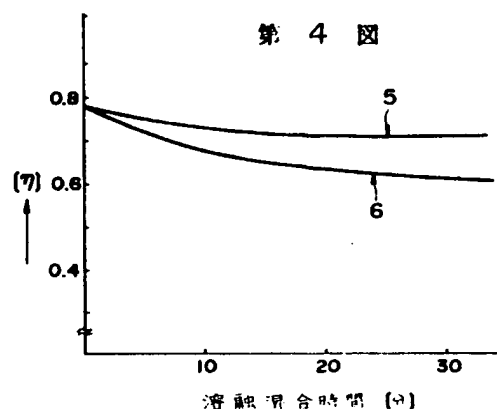


(40)

第 3 図



第 4 図



6. 前記以外の発明者

住所 神奈川県横浜市神奈川区立町 23  
氏名 大坂 二 敏

住所 東京都板橋区高島平 3-10  
氏名 伊 藤 横 一

住所 神奈川県横浜市港南区日野町 5435  
氏名 外 山 邦 雄

住所 神奈川県横浜市港南区港南1丁目 4-43  
氏名 菅 原 義 昭

第 5 図

